

Molybdenum-free low volatility lubricating oil composition**Patent number:** JP2003505533T**Publication date:** 2003-02-12**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- International: **C10M169/04; C10M169/00;** (IPC1-7): C10M169/04;
C10M101/02; C10M105/04; C10M107/02; C10M133/06;
C10M133/08; C10M133/16; C10M137/10; C10M159/24;
C10N10/04; C10N20/00; C10N20/02; C10N30/06;
C10N40/25

- european: C10M169/04H

Application number: JP20010511133T 20000710

Priority number(s): WO2000EP06615 20000710; US19990356262
19990716

Also published as:

WO0105917 (A1)

EP1200542 (A1)

US6333298 (B1)

CA2379492 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP2003505533T

Abstract of corresponding document: **US6333298**

A molybdenum-free lubricating oil composition exhibiting improved fuel economy and fuel economy retention properties, which comprises: (a) a base stock oil compound of at least 50 wt. % mineral oil, the base stock oil having a viscosity of 4.0-5.5 mm²/s at 100 DEG C., 95 wt. % or more saturates, 25 wt. % or less naphthenics, a NOACK volatility of 15.9% or less, a kV of 4.0-5.5 mm²/s at 100 DEG C. and a viscosity index of at least 120; (b) at least one calcium detergent and (c) at least one organic friction modifier, wherein the composition has a NOACK volatility of about 15 wt. % or less and contains from about 0.058 to 0.58 wt. % calcium from the calcium detergent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-505533

(P2003-505533A)

(43) 公表日 平成15年2月12日 (2003.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
101/02		101/02	
105/04		105/04	
107/02		107/02	
133/06		133/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-511133 (P2001-511133)
(86) (22) 出願日 平成12年7月10日 (2000.7.10)
(85) 翻訳文提出日 平成14年1月16日 (2002.1.16)
(86) 国際出願番号 PCT/EP 00/06615
(87) 国際公開番号 WO 01/005917
(87) 国際公開日 平成13年1月25日 (2001.1.25)
(31) 優先権主張番号 09/356, 262
(32) 優先日 平成11年7月16日 (1999.7.16)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (BE, DE, FR, GB, IT, NL), CA, JP, SG

(71) 出願人 インフィニウム インターナショナル
リミテッド
イギリス オックスフォードシャー オー
エックス13 6 ビービー アーピングドン
ミルトン ヒル ビーオーボックス 1
(72) 発明者 ワデューブス マルカム
アメリカ合衆国 ニュージャージー州
07090 ウェストフィールド ウィッチビ
ュー ドライヴ 7
(72) 発明者 三好 泰介
神奈川県 横浜市 磯子区 東町 19-10
-111
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデンを含有しない低揮発性潤滑油組成物

(57) 【要約】

モリブデン添加剤を含有しない燃料エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良した内燃機関用潤滑油組成物であって、(a) 少なくとも50重量%が鉱油である多割合のベースストックオイルであって、100℃における動粘度が4.0~5.5mm²/sであり、95重量%以上の飽和物及び25重量%以下のナフテン類を含有し、粘度指数が少なくとも120であり、NOACK揮発性が15.9重量%以下である前記ベースストックオイル；(b) 少なくとも一種のカルシウム清浄剤；及び(c) 少なくとも一種の有機摩擦改質剤；を含有し、組成物のNOACK揮発性が15重量%以下であり、カルシウム清浄剤由来のカルシウムを約0.053~0.58重量%含有する前記潤滑油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン添加剤を含有せず、NOACK揮発性が15重量%以下である、燃料エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良した内燃機関用潤滑油組成物であって、

(a) 少なくとも50重量%が鉱油である多割合のベースストックオイルであって、100℃における動粘度が4.0～5.5mm²/sであり、95重量%以上の飽和物及び25重量%以下のナフテン類を含有し、粘度指数が少なくとも120であり、NOACK揮発性が15.5重量%以下である前記ベースストックオイル；

(b) 組成物中0.058～0.58重量%のカルシウムを提供する量で存在するカルシウム清浄剤；及び

(c) 0.02～2.0重量%の油溶性有機摩擦改質剤；
を含有する前記潤滑油組成物。

【請求項2】 ベースストックオイルが、第III群ベースストック、又は第III群ベースストックと第I群、第II群又は第IV群ベースストックとのブレンドからなる群から選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ベースストックオイルがポリ- α -オレフィン合成ベースストックである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 さらに、組成物中0.1重量%までの量のリンを提供する量で存在するジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 カルシウム清浄剤が過塩基化されている請求項1記載の組成物。

【請求項6】 ジアルキルジチオリン酸亜鉛が少なくとも50重量%の二級アルキル基を有する請求項4記載の組成物。

【請求項7】 カルシウム清浄剤がスルホネートである請求項5記載の組成物。

【請求項8】 前記組成物がさらに、無灰分散剤、他の金属清浄剤、腐食抑制剤、追加の酸化防止剤、流動点降下剤、消泡剤、追加の耐磨耗剤、他の摩擦改質剤及び粘度改質剤からなる群から選ばれる一以上の潤滑油添加剤を、各添加剤が通常の添加機能を提供する量で含有する請求項1記載の組成物。

【請求項9】 摩擦改質剤が窒素を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項10】 摩擦改質剤がエトキシシル化アミンである請求項9記載の組成物。

【請求項11】 成分を混合することにより製造される請求項1記載の組成物。

【請求項12】 50重量%以上の炭化水素鉱油を含有するベースストックオイルとブレンドするための濃縮物であって、該ベースストックオイルが95重量%以上の飽和物及び25重量%以下のナフテン類を有し、100℃における動粘度(kV)が4.0~5.5mm²/sであり、該濃縮物が、少なくとも120の粘度指数、15.5重量%以下のNOACK揮発性を有し、

(a) 少なくとも一種のカルシウム清浄剤；及び

(b) 少なくとも一種の有機物含有摩擦改質剤；

を含有し、

NOACK揮発性が約15.0重量%以下であり、カルシウム清浄剤由来のカルシウムを約0.058~0.58重量%含有するが、モリブデン添加剤を含有しない潤滑油組成物を提供する前記濃縮物。

【請求項13】 さらに亜鉛ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する請求項12記載の濃縮物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、潤滑油組成物に関する。より詳しくは、本発明は、オルガノモリブデン添加剤を必要としない、エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良した低揮発性潤滑油組成物に関する。

発明の背景

ガソリン又はディーゼル燃料エンジン用潤滑剤中で使用したとき、モリブデンは、短期及び長期の両燃料エコノミー（すなわち燃料保持特性）を含む燃料エコノミーを増強することがよく知られている。これまでになされた提案は典型的には、一以上の清浄剤、耐磨耗剤、分散剤、摩擦改質剤等を含有する添加剤パッケージ中、350ppmを超え2,000ppmまでの濃度でモリブデンを使用するものである。

本発明者らは、燃料エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良することにより、慣用の添加剤パッケージに通常使用されているモリブデンを使用することなく、ILSAC GF-3標準案（国際潤滑剤標準化及び承認委員会）等の次世代のモーターオイル認証の要求に合致可能であり、結果安価な潤滑油組成物を提供できることを見出した。

【0002】**発明の概要**

本発明は、燃料エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良した内燃機関用潤滑油組成物であって、

(a) 少なくとも50重量%が炭化水素鉱油である多割合のベースストックオイルであって、100°Cにおける動粘度(kV)が4.0~5.5mm²/s(cSt)であり、95重量%以上の飽和物(saturates)及び25重量%以下のナフテン類(napthenics)（シクロパラフィン類）を含有し、粘度指数が少なくとも120であり、NOACK揮発性が15.5重量%以下である前記ベースストックオイル；

(b) カルシウム清浄剤；及び

(c) 0.02~2.0重量%の油溶性有機摩擦改質剤；

を含有する前記潤滑油組成物に関する。

【0003】

本発明の組成物のNOACK揮発性は約15重量%以下であり、カルシウム清浄剤由来のカルシウムを約0.058~0.58重量%含有し、あらゆるモリブデン添加剤を含有しない。本発明の組成物は成分を混合することにより製造することができ、そのような組成物は本発明のさらなる態様である。

【0004】

好ましい形態の説明

ベースストックオイル

ベースストックオイルは50重量%~100重量%の炭化水素鉱油、例えば70~95重量%の鉱油を含有しなければならない。炭化水素鉱油及び合成油のブレンドは、本発明の潤滑油組成物を製造するのに使用されるベースストックオイルが以下の特性を有する限り適当である：100℃における動粘度4~5.5mm²/s(cSt)、95重量%以上の飽和有機化合物（ASTM D2007）、25重量%以下のナフテン類（シクロパラフィン類）炭化水素（ASTM D3238）、少なくとも120の粘度指数及び15.5重量%以下のNOACK揮発性。

適当なベースストックの例は、アメリカ石油協会（API）発行“Engine Oil Licensing and Certification System”，Industry Services Department，14版、1996年12月、補遺1、1998年12月に記載の、一以上のベースストック群、前記ベースストック群の混合物に見出すことができる。

【0005】

a) 第I群ベースストックは、90%未満の飽和物及び／又は0.03%より多い硫黄を含有し、以下の表Aに示した試験方法を使用して測定される粘度指数が80以上120未満である。

b) 第II群ベースストックは、90%以上の飽和物及び／又は0.03%以下の硫黄を含有し、以下の表Aに示した試験方法を使用して測定される粘度指数が80以上120未満である。

c) 第III群ベースストックは、90%以上の飽和物及び／又は0.03%以下の硫黄を含有し、以下の表Aに示した試験方法を使用して測定される粘度指数が120以上である。

d) 第IV群ベースストックは、ポリアルファオレフィン（PAO）、合成ペー

スストックである。

e) 第Ⅴ群ベースストックは、第Ⅰ群、第Ⅱ群、第Ⅲ群又は第Ⅳ群に含まれていない他の全てのベースストックを含む。

【0006】

表A ベースストックを試験するための分析方法

特性	試験方法
飽和物	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫黄	ASTM D2622, D4292、 D4927又はD3120
ナフテン類（シクロパラフィン類）	ASTM D3238

【0007】

好ましいベースストックオイルは、(a) 第Ⅲ群ベースストック又は第Ⅲ群ベースストックオイルと第Ⅰ群、第Ⅱ群又は第Ⅳ群ベースストックとのブレンドである。

炭化水素鉱油と混合して本発明に有用なベースストックオイルを形成できる潤滑粘度の他のベースストックの例としては、鉱油及び植物油、石炭及び頁岩由来のオイル、塩素化ポリブチレン等の重合オレフィン及び内部重合したオレフィン、アルキルベンゼン、アルキル化ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキレンオキサイドポリマー、脂肪酸エステル、ポリオールエステル、グリコールのオキソ酸エステル、ジブチルアジペート、ジデシルフタレート等のジカルボン酸と一価及び多価アルコールとのエステル等があげられる。

【0008】

カルシウム清浄剤

本発明は、少なくとも一種のカルシウム清浄剤の存在を必要とする。清浄剤は、エンジン内で蓄積する沈殿物を減少させるのを促進し、酸中和剤又は防錆剤として作用する。清浄剤はまたエンジン磨耗及び腐食を減少させる。

本発明の組成物中でベースストックオイルと一緒にカルシウム清浄剤を使用することにより、摩擦係数のデータとして示される燃料エコノミーに関して有利な

結果をもたらす。

本発明に使用されるカルシウム清浄剤は、中性又は過塩基化されていてよく、カルシウムフェナート、サリチレート、スルホネート又はこれらの混合物を含有することができ、カルシウムスルホネートが特に好ましい。好ましくは、清浄剤は過塩基化されており、全塩基価(TBN)が少なくとも100であるが、通常100~500、より好ましくは150~450であり、最も好ましくは200~400である。本発明において使用するのに最も好ましい清浄剤は、TBN 200~400の過塩基化カルシウムスルホネートである。

【0009】

金属清浄剤を過塩基化する方法は、化学量論的に過剰の金属が、アニオンの塩を中和するのに必要とされる量を超えて存在することを意味する。蓄積し得る酸を中和する効果を有するのは、過塩基性由来の過剰の金属である。

本発明において、過塩基化カルシウムスルホネート清浄剤は、油溶性スルホン酸の塩から誘導することができる。油溶性スルホネート又はアルカリールスルホン酸の混合物がカルシウムと一緒に加熱され、存在するスルホン酸を中和する。これにより、過剰のカルシウムと二酸化炭素とを反応させることによる、分散されたカーボネート複合体が形成される。スルホン酸は、典型的には、石油の分別から得られるアルキル置換芳香族炭化水素をスルホン化することにより、又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られる。例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル又はそれらのハロゲン誘導体、例えばクロロベンゼン、クロロトルエン及びクロロナフタレン等をアルキル化することにより得られるものがあげられる。アルキル化は、触媒存在下、3~30以上の炭素原子を有するアルキル化剤により行うことができる。例えば、ハロパラフィン、パラフィンの脱水素により得られるオレフィン、エチレン又はプロピレンから製造されるポリオレフィンは全て適当である。アルカリールスルホネートは、通常アルキル置換芳香族部分当たり約9~約70以上、好ましくは約16~約50の炭素原子を含有する。

【0010】

油溶性スルホネートは、カルシウム化合物で中和されている。油溶性スルホネ

ートを中和するのに使用するカルシウムの量は、最終製品の所望の全塩基価 (TBN) に関して注意深く選択する。

本発明において、使用するカルシウム清浄剤の量は広い範囲で変更することができるが、典型的には組成物の全重量を基準として約0.5～約5重量%である。これは、最終組成物中のカルシウム清浄剤由来のカルシウムの約0.058～0.58重量%に相当する。本発明の組成物が約カルシウム清浄剤由来のカルシウムを約0.112～0.42質量%含有するのが好ましい。

カルシウムフェナート及びカルシウムサリチレートは当業界で周知の方法を変更して製造することができる。

【0011】

摩擦改質剤

少なくとも一種の油溶性摩擦改質剤を本発明の潤滑油組成物に含ませなければならない。典型的には、摩擦改質剤は本発明の潤滑剤組成物の約0.02～2.0重量%を構成する。0.05～1.0重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の摩擦改質剤を使用するのが好ましい。

摩擦改質剤としては、脂肪族アミン又はエトキシ化脂肪族アミン、脂肪族脂肪酸アミド、脂肪族カルボン酸、グリセロールオレエート等に例示される脂肪酸のグリセロールエステル等のポリオール脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸エステルアミド、脂肪族ホスホネート、脂肪族ホスフェート、脂肪族チオホスホネート、脂肪族チオホスフェート等の化合物があげられる。ここで脂肪族基は通常約8個より多い炭素原子を含有し、化合物を適当に油溶性にする。一以上の脂肪族コハク酸又は無水コハク酸とアンモニアとを反応させることにより形成される脂肪族置換スクシンイミドもまた適当である。

【0012】

適当な摩擦改質剤の代表例は、脂肪酸エステル及びアミドを開示する米国特許第3,933,659号明細書；ポリイソブテニル無水コハク酸アミノアルカノールのモリブデン複合体を記載する米国特許第4,176,074号明細書；二量化脂肪酸のグリセロールエステルを開示する米国特許第4,105,571号明細書；アルカンリン酸塩を開示する米国特許第3,779,928号明細書；ホスホネートとオレアミドとの反

応生成物を開示する米国特許第3,778,375号明細書；S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド、S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド酸及びそれらの混合物を開示する米国特許第3,852,205号明細書；N(ヒドロキシアルキル)アルケニル-スクシンイミド酸又はスクシンイミドを開示する米国特許第3,879,306号明細書；ジ-(低級アルキル)ホスフィット及びエポキシドの反応生成物を開示する米国特許第3,932,290号明細書；及びホスホ硫化N-(ヒドロキシアルキル)アルケニルスクシンイミドのアルキレンオキサイド付加物を開示する米国特許第4,028,258号明細書に見出される。上述の文献の開示は本明細書に含まれるものとする。他の摩擦改質剤の例としては、米国特許第4,344,853号明細書に記載のチオビス-アルカノール及びヒドロカルビル置換コハク酸又は無水コハク酸のスクシネートエステル、又はその金属塩があげられる。

【0013】

好ましいカテゴリーの窒素含有摩擦改質剤の例としては、イミダゾリン、アミド、アミン、スクシンイミド、アルコキシル化アミン、アルコキシル化エーテルアミン、アミノオキサイド、アミドアミン、ニトリル、ベタイン、四級アミン、イミン、アミン塩、アミノグアナジン、アルカノールアミド等があげられるが、これらに限定されない。

そのような摩擦改質剤は、直鎖、分岐鎖又は芳香族ヒドロカルビル基又はこれらの混合物から選ばれ得、飽和又は不飽和であってよいヒドロカルビル基を含有することができる。ヒドロカルビル基は、主に炭素と水素とから構成されるが、硫黄や酸素等の一以上のヘテロ原子を含有することができる。好ましいヒドロカルビル基の炭素数は12~25の範囲であり、飽和又は不飽和であり得る。より好ましいのは、直鎖ヒドロカルビル基を有するものである。

【0014】

好ましい摩擦改質剤としては、ポリアミンのアミドがあげられる。そのような化合物は、直鎖で、飽和か又は不飽和或いはそれらの混合物であり、12~25個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基を有することができる。

特に好ましい摩擦改質剤は、アルコキシル化アミン及びアルコキシル化エーテルアミンであり、窒素1モル当たり約2モルのアルキレンオキサイドを含有する

アルコキシル化アミンが最も好ましい。そのような化合物は、直鎖で、飽和か又は不飽和或いはそれらの混合物であるヒドロカルビル基を有することができる。該化合物は12~25個の炭素原子を含有し、ヒドロカルビル鎖に一以上のヘテロ原子を含有することができる。エトキシル化獣脂アミン等の、エトキシル化アミン及びエトキシル化エーテルアミンが特に好ましい。

アミン及びアミドは、そのまま又は酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、メタボレート、ホウ酸又はモノー、ジー又はトリールアルキルボレート等のホウ素化合物との付加物又は反応生成物の形態で使用する事ができる。

【0015】

ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛を本発明の潤滑油組成物に添加することができる。ジアルキルチオリン酸亜鉛(ZDDP)を使用するのが好ましい。これにより潤滑油組成物に抗酸化及び耐磨耗特性が付与される。そのような化合物は、まずジチオリン酸を形成することにより、通常アルコール又はフェノールとP₂S₅とを反応させることにより、次いで該ジチオリン酸を適当な亜鉛化合物で中和することによる公知の方法により製造することができる。一級及び二級アルコールの混合物を含むアルコールの混合物を使用することができる。そのようなアルコールの例としては、iso-プロパノール、iso-オクタノール、2-ブタノール、メチルiso-ブチルカルビノール(4-メチル-1-ペンタン-2-オール)、1-ペンタノール、2-メチルブタノール及び2-メチル-1-プロパノールがあげられるが、これらに限定されない。ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛化合物は、一級亜鉛、二級亜鉛、又はこれらの混合物であり得る。すなわち、亜鉛化合物は、一級又は二級アルコールから誘導される一級及び／又は二級アルキル基を含有する。アルキル基の炭素数は1~25、好ましくは3~12である。さらに、使用するとき、少なくとも約50重量%のジヒドロカルビルジチオリン酸化合物由来の二級亜鉛がジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛化合物中に存在するのが好ましい。

【0016】

また、本発明の潤滑油組成物は、低リン含有率を有さなければならない。すなわち、存在するあらゆるジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛由来のリンが約0.1重量%までの量で存在するべきである。好ましくは、ジヒドロカルビルジチオリ

ン酸亜鉛由来のリンの含有量は、約0.025重量%～約0.1重量%であるべきである。

少なくとも50重量%の二級亜鉛、好ましくは75%以上の二級亜鉛、最も好ましくは85～100重量%の二級亜鉛から構成されるZDDP、例えば、85%のブタン-2-オールと15%のiso-オクタノールとから製造されるZDDP等の、85%の二級アルキル基及び15%の一級アルキル基を有するZDDPを含有する潤滑油組成物が特に好ましい。潤滑油組成物中に存在する量は、最終油組成物中、好ましくは約0.1重量%までのリン含有量（重量%P）、好ましくは0.025～0.1重量%Pを提供する量である。そのような組成物により、より高価なモリブデン含有添加剤を必要とせずに、カム磨耗に関するシークエンスIVAエンジンテストにおいて満足できる結果を得ることができる。

【0017】

NOACK揮発性試験を使用して測定される、本発明の潤滑油組成物の揮発性は、約15重量%以下、例えば4～15重量%の範囲、好ましくは8～15重量%の範囲であることが必要である。NOACK揮発性テストを使用して、ASTM D5800の方法により250℃において1時間後のオイルの蒸発損失を測定する。蒸発損失は質量%で記録した。

本発明の組成物は、スパーク点火及び圧縮点火エンジン等のクランクケース潤滑油の組成物中（すなわち乗用車モーターオイル、重質ディーゼルモーターオイル及び乗用車ディーゼルオイル）で 사용할 ことができる。以下に挙げた添加剤は、典型的には、通常の添加剤の機能を発揮するような量で使用する。個々の成分の典型的な量もまた以下に示した。記載した値は全て活性成分の質量%で示した。

【0018】

添加剤	質量% (広い範囲)	質量% (好ましい範囲)
無灰分散剤	0.1-20	1-10
他の金属清浄剤	0.1-15	0.2-9
腐食抑制剤	0-5	0-1.5
追加の酸化防止剤	0-5	0.01-1.5
流動点降下剤	0.01-5	0.01-1.5
消泡剤	0-5	0.001-0.15
追加の耐磨耗剤	0-0.5	0-0.2
他の摩擦改質剤	0-5	0-1.5
粘度改質剤	0.01-20	0-15
合成及び／又は鉱物性ベースストック	バランス	バランス

【0019】

無灰分散剤は、粒子と会合して分散させることができる官能基を有する油性ポリマー炭化水素主鎖を含有する。典型的には、分散剤は、しばしば橋かけ基を介してポリマー主鎖に結合しているアミン、アルコール、アミド又はエステル極性基を含有する。無灰分散剤としては、例えば、長鎖炭化水素置換モノー及びジカルボン酸又はその無水物の油性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド及びオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；直接結合しているポリアミンを有する長鎖脂肪族炭化水素；及び長鎖置換フェノールとホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンとを縮合することにより形成されるマンニヒ縮合生成物があげられる。

【0020】

カルシウム清浄剤に加えて、他の金属含有又は灰形成分散剤は、沈殿物を減少又は除去するための清浄剤としても酸中和剤又は防錆剤としても存在し及び機能することができる。清浄剤は一般的に、極性ヘッドと長い疎水性テールとを含有し、極性ヘッドは酸有機化合物の金属塩を含有する。該塩は、通常は正塩又は中性塩と記載される場合は実質的に化学量論量の金属を含有することでき、典型的にはASTM

D-2896により測定することができる全塩基価 (TBN) 0~80を有する。酸化物や水酸化物等の過剰量の金属化合物と二酸化炭素等の酸との反応による多量の金属塩基を含むことができる。得られる過塩基化清浄剤は、金属塩基 (例えばカーボネート) ミセルの外層として中和された清浄剤を含有する。そのような過塩基化清浄剤は150以上のTBN、典型的には250~450以上のTBNを有することができる。

【0021】

他の公知の清浄剤としては、油溶性中性及び過塩基化スルホネート、硫化フェナート、チオホスホネート、及びナフタネート及び金属、特にアルカリ又はアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム及びマグネシウム等の他の油溶性カルボキシレートがあげられる。

非イオン性ポリオキシアルキレンポリオール及びそのエステル、ポリオキシアルキレンフェノール及び陰イオン性アルキルスルホン酸からなる群から選ばれる防錆剤を使用することができる。

【0022】

銅及び鉛含有腐食抑制剤を使用することができるが、典型的には本発明の組成物には必要ではない。そのような化合物としては典型的には炭素数5~50のチアジアゾールポリスルフィド、その誘導体及びそのポリマーがあげられる。米国特許第2,719,125号明細書、第2,719,126号明細書及び第3,087,932号明細書に記載されているような1,3,4チアジアゾールの誘導体が典型的である。他の同様の物質は、米国特許第3,821,236号明細書、第3,904,537号明細書、第4,097,387号明細書、第4,107,059号明細書、第4,136,043号明細書、第4,188,299号明細書及び第4,193,882号明細書に記載されている。他の添加剤は、英国特許第1,560,830号明細書に記載されているもののようなチアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェンアミドである。ベンゾトリアゾール誘導体もまた、同じ分野の添加剤に分類される。これらの化合物が本発明の潤滑油組成物中に含まれるとき、それらは0.2重量%活性成分を超えない量で存在するのが好ましい。

【0023】

酸化抑制剤又は酸化防止剤は、運転中に、金属表面上でスラッジやワニス様沈殿物等の酸化物が生成することにより及び粘度が上昇することにより明らかとさ

れ得る、ベースストックの劣化傾向を抑制する。そのような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、好ましくはC₅~C₁₂アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、無灰油溶性フェナート及び硫化フェナート、ホスホ硫化又は硫化炭化水素、アルキル置換ジフェニルアミン、アルキル置換フェニル及びナフチルアミン、リン酸エステル、金属チオカルバメート、無灰チオカルバメート及び米国特許第4,867,890号明細書に記載されているような油溶性銅化合物があげられる。アルキル置換ジフェニルアミンが最も好ましい。

【0024】

流動点降下剤は、潤滑油流動性向上剤としても知られているものであるが、燃料が流動するか又は注ぐことができる最低温度を下げるものである。そのような添加剤は周知である。燃料の低温流れ性を向上させるこれらの添加剤は典型的にはC₈~C₁₈ジアルキルフマレート／ビニルアセテートコポリマー、ポリアルキルメタクリレート等があげられる。

起泡コントロールは、ポリシロキサン系、例えばシリコンオイル又はポリジメチルシロキサンの消泡剤を含む多くの化合物により提供することができる。

【0025】

少量の解乳化成分を使用することができる。特に適当な解乳化成分は、EP330,522に記載されている。ビス-エポキシドと多価アルコールとを反応させることにより得られる付加物とアルキレンオキサイドとを反応させることにより得られる。解乳化剤は0.1質量%活性成分を超えない濃度で使用するべきである。0.001~0.05質量%活性成分の処理割合が便利である。

粘度改質剤（VM）は、潤滑油に高温及び低温操作性を付与する働きをする。使用するVMは、単一機能のものでもよく多機能のものでもよい。

【0026】

分散剤としても機能する多機能粘度改質剤もまた公知である。適当な粘度改質剤としては、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレン及び高級 α -オレフィンのコポリマー、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物のコポリマー、スチレンと

アクリルエステルとの内部ポリマー、及びスチレン／イソプレン、スチレン／ブタジエン、及びイソプレン／ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエン及びイソプレンの部分水素化ホモポリマー及びイソプレン／ジビニルベンゼンがあげられる。

【0027】

上述の添加剤の幾つかは複数の効果を奏することができる。例えば、単一添加剤は分散剤－酸化防止剤として作用することができる。このアプローチは周知であり、さらなる合成 (elaboration) を必要としない。

個々の添加剤は、任意の便利な方法でベースストックに混合することができる。従って、各成分を所望の濃度でベースストック又はベースオイルブレンドに分散又は溶解させることにより、各成分をベースストック又はベースオイルブレンドに直接添加することにより添加することができる。そのようなブレンドは周囲温度又は高温で行うことができる。

【0028】

粘度改質剤及び流動点降下剤を除く添加剤全てを、本明細書に添加剤パッケージとして記載した濃縮物又は添加剤パッケージにブレンドするのが好ましい。該パッケージは、続いてベースストックにブレンドされて最終潤滑剤となる。該濃縮物は典型的には、濃縮物を所定量のベース潤滑剤と一緒にしたときに最終組成物中で所望の濃度を提供するのに適当な量の添加剤を含有するように配合される。

本発明の濃縮物は、100°Cにおける動粘度 (kV) が4.0～5.5mm²/s (cSt) であり、少なくとも95重量%以上の飽和物及び25重量%以下のナフテン類を含有し、粘度指数が少なくとも120であり、NOACK揮発性が15.5重量%以下であるベースストックオイルとブレンドするのに使用される。該濃縮物は、(a) 少なくとも一種のカルシウム清浄剤及び (b) 少なくとも一種の有機物含有摩擦改質剤を含有し、約15重量%以下のNOACK揮発性を有し、カルシウム清浄剤由来のカルシウムを約0.058～0.58重量%含有し、好ましくは最終油組成物中0.025重量%～0.1重量% P を提供する量のジアルキルジチリン酸亜鉛を含有する潤滑油組成物を提供するものである。

【0029】

濃縮物は、米国特許第4,938,880号明細書に記載された方法で製造するのが好ましい。該明細書には、少なくとも約100℃の温度において前ブレンドされている金属清浄剤と無灰分散剤との前混合物の製法が記載されている。その後、前混合物を少なくとも85℃に冷却してさらなる成分を添加する。

【0030】

最終的なクランクケース潤滑油組成物は、2～20質量%、好ましくは4～18質量%及び最も好ましくは約5～17質量%の濃縮物又は添加剤パッケージを使用することができる。なお、残部はベースストックである。

本発明はまた、内燃機関の燃料エコノミー及び燃料エコノミー保持特性を改良する方法であって、該機関に本発明の潤滑油組成物を添加し、該機関を運転する工程を含む前記方法も意図する。

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明をこれらの範囲に限定して解釈するべきではない。

【0031】

実施例

以下の表に示したオイル1及び2について、HFRR摩擦係数試験を行った。摩擦測定は、振動数往復装置(HFRR)を使用して行った。HFRR条件は以下の通りである：

ジオメトリー：球及び平面

温度：100℃～140℃（20℃増加）

負荷：10ニュートン

速度：2Hz

ストローク：1mm

【0032】

オイル1は本発明であり、オイル2は、オイル1で使用した過塩基化TBN300カルシウムスルホネートの代わりに過塩基化TBN400マグネシウムスルホネートを使用した比較目的用である。摩擦係数のデータは、本発明のカルシウム清浄剤を使用すること、すなわちあるベースストックと共に及び摩擦改質剤と

共に使用することに起因する燃料エコノミーにおける明らかな利点を示している。オイル 2 は、同じベースストック及び摩擦改質剤を有しているが、わずか 0.016% の Ca 及び 0.065% の Mg を有するだけであり、オイル 1 で得られたのと同程度の低摩擦係数を達成できなかった。

【0033】

表

	オイル 1	オイル 2
分散剤	3.950	3.950
シリコーン消泡剤	0.001	0.001
アルコキシ化アミン	0.200	0.200
ポリオールエステル	0.200	0.200
ノニルジフェニルアミン	0.500	0.500
ZDDP (A)	0.580	0.580
ZDDP (B)	0.580	0.580
第III群ベースストック A	60.014	60.177
第III群ベースストック B	21.086	21.143
LOFI	0.300	0.300
VM	9.050	9.150
Caスルホネート (TBN300)	0.096%Ca	—
Caフェナート (TBN150)	0.012%Ca	0.012%Ca
Caスルホネート (TBN16)	0.004%Ca	0.004%Ca
マグネシウムスルホネート (TBN400)	—	0.065%Mg
希釈剤/担体オイル	バランス	バランス
HFRRテスター摩擦係数		
100℃	0.104	0.124
120℃	0.097	0.125
140℃	0.092	0.120

【0034】

脚注：

1. 分散剤（ポリイソブテニルスクシンイミド分散剤）は、鉱油中約50%活性溶液として使用した。
2. ZDDP（A）は、85モル%の二級アルキル基及び15%の一級アルキル基を含有する。
3. ZDDP（B）は、100%の一級アルキル基を含有する。
4. 第III群ベースストックAは、97.2%の飽和物及び20.5%のナフテン類を含有し、VI（粘度指数）124、100℃におけるkV（動粘度）4.07であり、NOACK揮発性14.6%を有する鉱油である。
5. 第III群ベースストックBは、97.2%の飽和物及び21.4%のナフテン類を含有し、VI（粘度指数）133、100℃におけるkV（動粘度）6.59であり、NOACK揮発性6.1%を有する鉱油である。
6. カルシウム及びマグネシウムスルホネート及びカルシウムフェナートは、Ca及びMgの量が表に示された量になる量で使用した。
7. LOFIは、潤滑油流動性向上剤であり、ジアルキルフマレートービニルアセテートコポリマーの48%溶液である。
8. VMIは、“Paratone 8011”として商業的に入手できるオレフィンコポリマー粘度改質剤である。
9. 特に記載のない限り、成分は全て重量%を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No. PCT/EP 00/06615																
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10M169/04 //(C10M169/04, 101:02, 133:08, 133:12, 137:10, 137:10, 159:22, 159:24), C10N10:04, 30:06																
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10M																
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, API Data																
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 98 10041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12 March 1998 (1998-03-12) example 13; table 14</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 99 27041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 3 June 1999 (1999-06-03)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>page 6, line 20-28; examples 1-3</td> <td>12, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 97 18278 A (MOBIL OIL CORP) 22 May 1997 (1997-05-22) example 1</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	WO 98 10041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12 March 1998 (1998-03-12) example 13; table 14	1-13	Y	WO 99 27041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 3 June 1999 (1999-06-03)	1-11	X	page 6, line 20-28; examples 1-3	12, 13	Y	WO 97 18278 A (MOBIL OIL CORP) 22 May 1997 (1997-05-22) example 1	1-13
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
Y	WO 98 10041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12 March 1998 (1998-03-12) example 13; table 14	1-13														
Y	WO 99 27041 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 3 June 1999 (1999-06-03)	1-11														
X	page 6, line 20-28; examples 1-3	12, 13														
Y	WO 97 18278 A (MOBIL OIL CORP) 22 May 1997 (1997-05-22) example 1	1-13														
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search 17 November 2000	Date of mailing of the international search report 24/11/2000															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kazemi, P															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/EP 00/06615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9810041 A	12-03-1998	US 5942475 A	24-08-1999
		AU 4183797 A	26-03-1998
		AU 4250997 A	26-03-1998
		AU 4333197 A	26-03-1998
		AU 4334997 A	26-03-1998
		AU 724983 B	05-10-2000
		AU 4734597 A	26-03-1998
		BR 9712807 A	23-11-1999
		BR 9712809 A	23-11-1999
		CN 1229425 A	22-09-1999
		CN 1229426 A	22-09-1999
		CN 1231687 A	13-10-1999
		EP 0950085 A	20-10-1999
		EP 0938537 A	01-09-1999
		EP 0948588 A	13-10-1999
		EP 0925339 A	30-06-1999
		NO 991076 A	06-05-1999
		NO 991077 A	06-05-1999
		WO 9810039 A	12-03-1998
		WO 9810042 A	12-03-1998
		WO 9810043 A	12-03-1998
		WO 9810040 A	12-03-1998
WO 9927041 A	03-06-1999	US 5804537 A	08-09-1998
WO 9718278 A	22-05-1997	AU 715730 B	10-02-2000
		AU 6907196 A	05-06-1997
		EP 0863963 A	16-09-1998

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 1 O M	133/08	C 1 O M	133/08
	133/16		133/16
	137/10		137/10
	159/24		159/24
// C 1 O N	10:04	C 1 O N	10:04
	20:00		20:00
	20:02		20:02
	30:06		30:06
	40:25		40:25
(72) 発明者	ハートレイ ロルフ ジョン		
	アメリカ合衆国 ニュージャージー州		
	08512 クランベリー ウェインウッド		
	ドライヴ 20		
F タ-ム (参考)	4H104 BA07A BE02C BE05C BE11C		
	BH07C DA03A DB07C EA02A		
	EA04A EA22C EB05 EB07		
	EB08 EB09 EB10 EB13 FA02		
	LA03 PA41		